·研究论文·

# 基于刚性基团与多重氢键协同的高强韧自修复环氧化天然橡胶

刘 杰 孙 鹏 郭小仟 雷巍巍 吴河生 黄 湘 施德安*

(湖北大学材料科学与工程学院 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室 高分子材料湖北省重点实验室 武汉 430062)

**摘 要** 氢键由于具有动态属性在自修复橡胶弹性体领域广泛应用. 目前报道的单一氢键交联自修复橡胶受限于氢键的低结合能，普遍存在拉伸强度较低(通常低于3 MPa)的问题. 尽管氢键/共价键双网络结构可在一定程度上提高拉伸强度，但共价键的引入会削弱材料的自修复能力和可再加工性. 本工作通过在环氧化天然橡胶(ENR)中引入含刚性基团的多重氢键交联点，系统研究了该类交联点含量对ENR物理机械性能、自修复性能及抗裂纹性能的影响. 结果表明，该橡胶材料的断裂伸长率可超过1200%，拉伸强度可达10.38 MPa，断裂能达46.26 MJ/m$^3$，并具备一定的自修复能力. 此外，该类氢键交联结构还显著提升了ENR的抗裂纹性能. 本工作不仅为高强韧自修复弹性体的设计提供了新思路，而且为抗裂纹材料的发展提供了参考.

**关键词** 环氧化天然橡胶，氢键，刚性基团，高强度高韧性，自修复

**引用:** 刘杰, 孙鹏, 郭小仟, 雷巍巍, 吴河生, 黄湘, 施德安. 基于刚性基团与多重氢键协同的高强韧自修复环氧化天然橡胶. 高分子学报, **2025**, 56(12), 2381−2395

**Citation:** Liu, J.; Sun, P.; Guo, X. Q.; Lei, W. W.; Wu, H. S.; Huang, X.; Shi, D. A. High-strength, tough, and self-healing epoxidized natural rubber enabled by synergistic rigid segments and multiple hydrogen bonds. *Acta Polymerica Sinica*, **2025**, 56(12), 2381−2395

橡胶在现代科技中具有重要地位，是柔性传感器、密封圈、软体机器人和可穿戴电子设备等领域的关键材料[1~10]. 传统橡胶通常通过共价键构建交联网络以满足其物理机械性能的需求，然而共价交联对分子链运动的限制作用强，导致橡胶断裂伸长率通常难以超过600%，无法满足柔性电子等领域对大应变的需求[11,12]. 此外，永久共价交联网络的不可逆性也限制了橡胶的再加工性能，造成资源浪费和环境污染. 因此，开发兼具高断裂伸长率、自修复性或可再加工性的高强韧橡胶具有重要意义.

氢键的动态断裂与重构特性使其在自修复弹性体中具有广泛应用. 然而，目前基于单一氢键交联的自修复橡胶受氢键低结合能限制，拉伸强度普遍较低(一般低于3 MPa)[13,14]. 尽管通过引入氢键/强动态键(如二硫键、金属配位键)多重交联可在一定程度上提高强度，但这些强动态键对分子链运动的限制作用明显强于氢键，导致材料断裂伸长率较低(通常低于1000%)，且自修复能力也有所下降[15~17].

为实现自修复弹性体高强度与高断裂伸长率的兼顾，研究者尝试通过调控刚性基团/硬段与软段的比例以优化性能. 例如，Xun等[18]通过调节聚己内酯-聚四氢呋喃-聚己内酯三嵌段共聚物软

高分子复合材料与自修复材料专辑；2025-08-26收稿，2025-10-14录用，2025-11-28网络出版；国家自然科学基金(基金号52003077)、广东省高性能与功能高分子材料重点实验室开放基金(基金号20240002)和新材料重大专项项目(项目号2025ZD0614900).

* 通信联系人，E-mail: deanshi2012@hubu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25203; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7497

段与4-氨基苯二硫醚/2-氨基苯二硫醚硬段的比例，在保持材料室温自修复性能(7 h后修复效率达93%)和断裂伸长率(约1000%)的同时，将其拉伸强度提高至约25 MPa. Lu等[19]通过调控含苯环的刚性链段与含酰肼基团的柔性链段比例，制备出拉伸强度达1.1 GPa、断裂能为325.54 MJ/m$^3$的超分子聚氨酯弹性体，该材料在80 ℃下表现出良好的自修复性能. 这些研究表明，在氢键自修复体系中引入刚性基团可在保持自修复性能的同时显著提高拉伸强度，实现“高强高韧”的综合性能. 然而，现有含刚性基团的氢键自修复弹性体多基于复杂的小分子合成手段，制备工艺繁琐，限制了其实际工业应用.

在实际应用中，材料的抗裂纹性能对其使用寿命具有重要影响. 研究表明，氢键在外力作用下的能量耗散及其对裂纹尖端可能存在的钝化作用可以有效延缓材料的裂纹扩展[20~22]. 例如，Yin等[23]通过调控聚氨酯中氢键强度与密度，显著提升了材料的能量耗散效率和抗裂纹能力. Wang等[24]在丙烯酰胺水凝胶/聚二甲基硅氧烷复合体系内引入氢键，通过固定聚丙烯酰胺的缠结结构显著提高了材料的疲劳阈值. 然而，聚氨酯通常具有微相分离结构(硬段和软段)，文献报道的氢键主要集中在硬段微区，其抗裂纹性能不仅与氢键相关，而且极大程度受硬段微区的破坏及其塑性变形的影响[25~28]. 而含氢键的水凝胶体系能量耗散除了受氢键种类和含量影响，还涉及水凝胶材料自身水小分子的迁移、网络结构重构等多种机制共同作用[28]. ENR橡胶体系无明显的相分离结构，理论上，氢键对橡胶抗裂纹性能的影响可能与其相对较长的分子链及其缠结结构关系密切，并极大程度受能量耗散的影响[29]. 如果在受力过程中，橡胶裂纹尖端的大形变区存在可以优先于主链断裂的氢键，其能量耗散有可能会钝化裂纹尖端，从而阻止裂纹扩展. 目前，橡胶的抗裂纹研究多集中于填料填充作用或长链物理缠结的贡献，氢键对橡胶材料抗裂纹行为的影响尚不明确[29~32].

基于以上研究背景，本工作以同时含刚性基团和氢键官能团的小分子为交联剂，通过其与ENR在高温加工过程中的反应，在ENR中构建含刚性基团的多重氢键交联结构，系统研究交联点含量对ENR物理机械性能、自修复性能及抗裂纹性能的影响，以期为高性能自修复弹性体及抗裂纹材料的设计提供参考.

# 1 实验部分

## 1.1 实验原料

环氧化天然橡胶(ENR，环氧度25%，$M_n$=1.5×10$^6$ g/mol)购自中国热带农业科学院农产品加工研究所；阿斯巴甜(天冬氨酰苯丙氨酸甲酯，aspartame，APME)购自上海源叶生物科技有限公司；二甲基亚砜(DMSO)购自国药化学试剂有限公司；1,2-二甲基咪唑(1,2-dimethylimidazole，DMI)购自上海麦克林生化技术有限公司；*N*-乙酰甘氨酸(*N*-acetylglycine，NAg)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

## 1.2 实验过程

将APME室温溶解于DMSO溶剂，80 ℃反应10 h，反应路径如图1(a)所示. 反应结束后，将混合液水洗并抽滤3~5次，所得产物置于真空烘箱，80 ℃干燥36 h，得到小分子5-苄基-3,6-二氧代-2-哌嗪乙酸(2-(5-benzyl-3,6-dioxopiperazin-2-yl)acetic acid，DKP)[33,34].

ENR-*x*D样品制备路线如图1(b)所示，具体实验配方见表1. 其中，DKP添加量基于DKP与ENR中环氧基团的摩尔比设定，分别为0.076、0.126、0.253、0.379和0.505，对应每100 phr (parts per hundred rubber) ENR生胶中DKP的添加量依次为6.7、11.2、22.4、33.6和44.8 phr. DMI作为环氧基团与羧基间酯化反应的促进剂，其添加量为DKP中羧基摩尔量的10%. 制备过程中，将各组分在开炼机薄通混合均匀后，于平板硫化机中在10 MPa、180 ℃条件下模压成型，硫化时间为1 h. 所得样品记为ENR-*x*D，其中*x*表示相对于ENR橡胶的DKP添加量(单位：phr). 同时，以ENR-22.4D为典型样品，添加与该样品中DKP相当摩尔当量的Nag (配方见表1)，制备了ENR-N作为对照组，以确定刚性基团的贡献. 与ENR-22.4D相比，ENR-N体系不含刚性苯环/哌嗪环、仅含氢键基团.

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 扭矩测试

依据ASTM D 5289标准，使用M-3000AD型无转子硫化仪在180 ℃下对混炼胶进行扭矩特性测试.

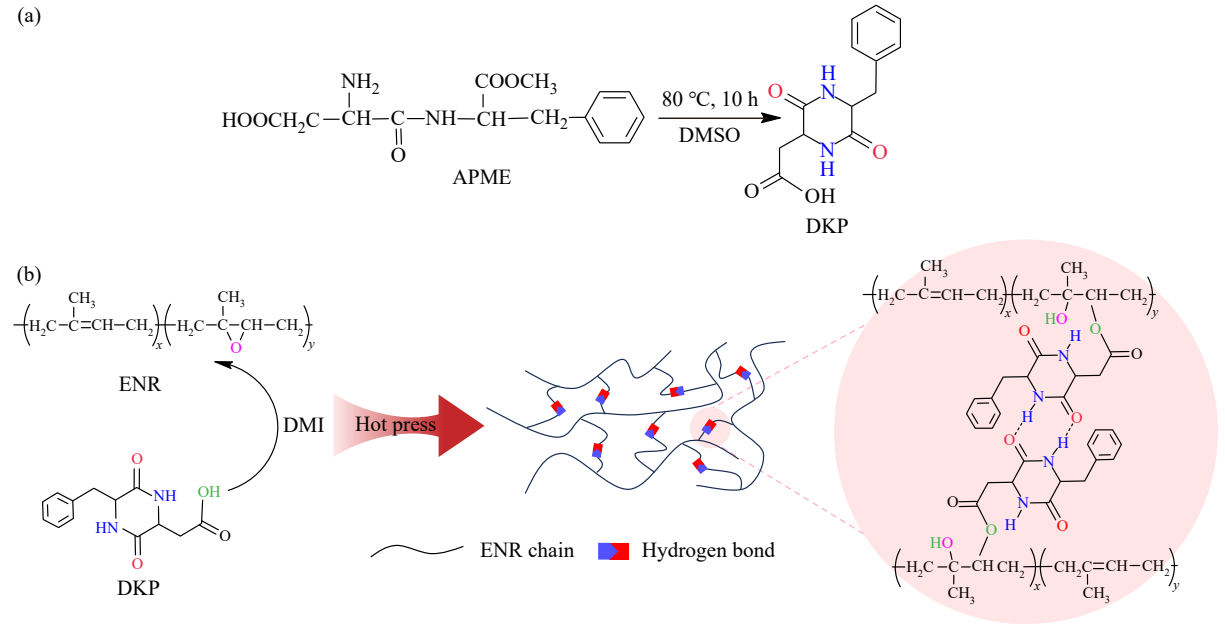



**Fig. 1** (a) Synthesis route to DKP; (b) Preparation of ENR-*x*D.

**Table 1** Details of experimental formulas.

| Sample | ENR (phr) | DKP (phr) | Nag (phr) | DMI (phr) |
|---|---|---|---|---|
| ENR-0 | 100 | 0 | – | 0 |
| ENR-6.7D | 100 | 6.7 | – | 0.25 |
| ENR-11.2D | 100 | 11.2 | – | 0.41 |
| ENR-22.4D | 100 | 22.4 | – | 0.82 |
| ENR-33.6D | 100 | 33.6 | – | 1.23 |
| ENR-44.8D | 100 | 44.8 | – | 1.64 |
| ENR-N | 100 | – | 20 | 0.82 |

1.3.2　核磁共振氢谱($^1$H-NMR)与傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

采用 Bruker AC-80 核磁共振仪对 DKP 小分子进行 $^1$H-NMR 测试，共振频率为 400 MHz. 使用 FTIR 光谱仪在衰减全反射(ATR)模式下对样品进行结构表征，设置分辨率为 4 $cm^{-1}$，扫描范围为 4000~500 $cm^{-1}$，扫描次数为 32 次.

1.3.3　交联密度测试

交联密度通过溶胀平衡法测定[35~37]. 具体步骤如下：称取约 0.5 g (记为 $m_0$)的样品，置于甲苯溶剂中溶胀 72 h 至平衡状态. 取出样品后迅速擦除表面溶剂，立即称重得质量 $m_1$. 随后将样品置于 60 ℃真空烘箱中干燥 36 h 至恒重，称得质量 $m_2$. 按公式(1)和(2)分别计算溶胀比和溶胶分数.

$$溶胀比 = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

$$溶胶分数 = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

溶胀后橡胶的体积分数 $V_r$ 按式(3)计算：

$$V_r = \frac{m_0(1-\alpha)/\rho_r}{m_0(1-\alpha)/\rho_r + (m_1 - m_2)/\rho_s} \quad (3)$$

交联密度 $V_e$ 按式(4)计算：

$$V_e = -\frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_s(V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad (4)$$

式中，$\alpha$ 表示溶胀过程橡胶的质量损失分数，$\rho_r$ 和 $\rho_s$ 分别为橡胶和甲苯溶剂密度，$V_s$ 为甲苯溶剂的摩尔体积(取 106.5 $cm^3$/mol)；$\chi$ 为 ENR 和甲苯的相互作用参数，取 0.341[38].

1.3.4　物理机械性能测试

采用 Instron 68TM-10 型电子万能试验机，参考 ISO 37—2025《硫化橡胶或热塑性橡胶——拉伸应力-应变性能的测定》标准，在 25 ℃下以 500 mm/min 的拉伸速率进行测试. 样品原始标距为 25 mm，每组测试重复 5 次. 杨氏模量取拉伸曲线应变 1%~5% 区间内的斜率. 按式(5)计算断裂韧性 $W$，即试样断裂时所吸收的能量，其中 $\sigma$ 为应力，$\varepsilon$ 为应变，$\varepsilon_0$ 为最大应变[38,39].

$$W = \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\varepsilon_0} \sigma d\varepsilon \quad (5)$$

在 25 ℃下使用 Instron 68TM-10 万能试验机以 100 mm/min 的速率对样品进行加载—卸载循环试验，最大应变设为 500%. 每次循环后分别在环境温度下等待特定时间(0、120、300、600 和

1800 s)，再进行下一次加载—卸载循环试验.

1.3.5 动态力学性能分析

使用TA Instruments DMA Q800分析仪进行蠕变与应力松弛测试. 蠕变实验施加恒定应力0.02 MPa，应力松弛实验设定恒定应变为50%.

1.3.6 自修复性能表征

将样品完全切断，手动按压断面1 min使其接触，随后置于真空烘箱中，分别在80和120 ℃下修复8、12和16 h. 修复后采用Instron 68TM-10型电子万能试验机按ISO 37—2005标准，以500 mm/min的拉伸速率测试其拉伸性能.

1.3.7 抗裂纹性能表征

采用断裂功(EWF)方法评价材料的抗裂纹性能. 使用双边缺口拉伸(Double-edge-notched Tension, DENT)试样，尺寸为20 mm (长) × 60 mm (高) × 0.6 mm (厚)，两端居中预制缺口以形成不同韧带长度(图2(a)). 以10 mm/min的速率拉伸试样至断裂，记录力-位移曲线(图2(b))[40]. 总断裂能($W_f$)为力-位移曲线下的积分面积，按式(6)计算.

$$W_f = w_e lt + \beta w_p l^2 t \tag{6}$$

式中，$w_e$为基本断裂功(EWF，单位J/m$^2$)，代表裂纹扩展所需能量；$w_p$ (单位J/m$^3$)为单位体积塑性耗散能[40]；$l$为韧带长度；$t$为试样厚度；$\beta$为塑性区形状因子. $l$的取值范围通常为试样厚度(约0.6 mm)至样品宽度的1/3 (约6 mm)[41]. 将公式(6)除以韧带横截面积($lt$)，得到比断裂功$w_f$，如公式(7)所示.

$$w_f = W_f/lt = w_e + \beta w_p l \tag{7}$$

式中，$w_e$和$w_p$为材料常数. 当韧带长度$l$较小时，断裂行为主要由断裂过程区(FPZ)控制(图2(c)和2(d)). 此时，$w_f$与$l$呈线性关系(图2(e)中绿线). 将该直线外推至$l$=0处所得截距即为基本断裂功$w_e$，表示裂纹扩展所需能量.

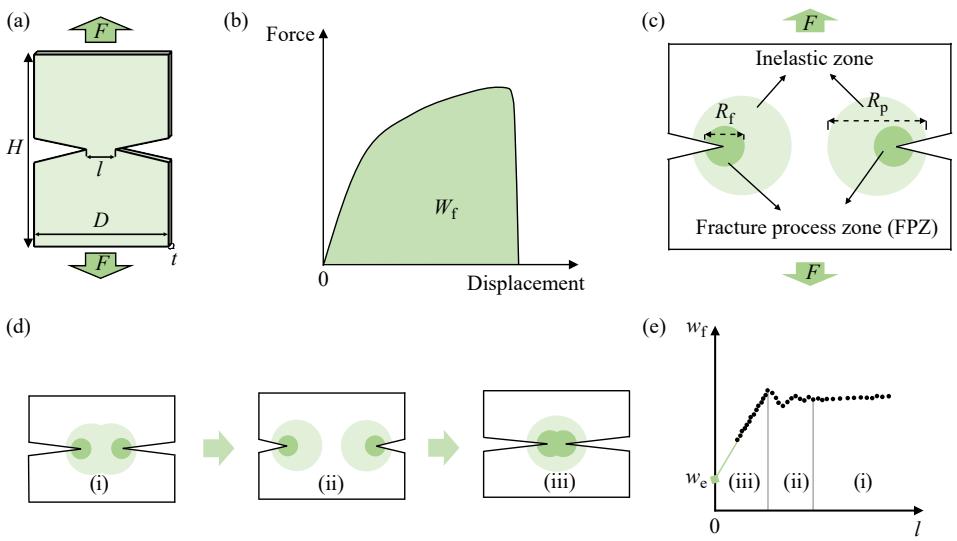



**Fig. 2** (a) Schematic diagrams of sample preparation in crack-resistant test; (b) Force-displacement curve of a DENT sample; (c) Schematic diagram of crack tip extension. There are two main regions around the crack tip: FPZ and the surrounding inelastic zone. (d) Schematic diagrams of the crack tip field along the ligament for three cases, depending on the ligament length; (e) Schematic diagram of $w_f$ at different $l$ and the calculation method of $w_e$.

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料结构表征

图3为APME和DKP的红外光谱和核磁共振氢谱. 从图3(a)可以看出，APME在3197 cm$^{-1}$出现氨基特征吸收峰. 反应过程中，APME的氨基与—$COOCH_3$基团反应生成DKP，导致DKP在3197 cm$^{-1}$处的氨基特征峰消失. 反应之前，APME在1736和1717 cm$^{-1}$出现酯基C=O和羧基C=O伸缩振动峰，反应后DKP仅呈现1717 cm$^{-1}$处的羧基C=O振动峰，且1665 cm$^{-1}$处与酰胺基团相连的C=O伸缩振动峰明显增强且发生少量偏移，表明自环化反应的成功进行. 图3(b)为APME与DKP的$^1$H-NMR谱图对比，参与反应的质子峰($b$、$b'$、$d$、$d'$)发生明显位移，而未参与反应的质子峰与APME的质子峰一一对应，进一步证明APME自环化反应合成了DKP[33].

图4为180 ℃下ENR-$x$D体系的扭矩随时间

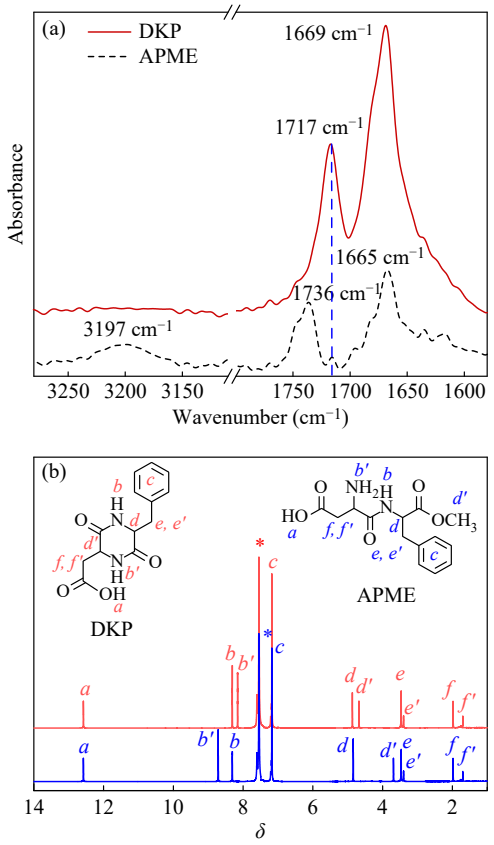



**Fig. 3** (a) FTIR spectra of DKP and APME; (b) $^{1}$H-NMR spectra of DKP and APME.

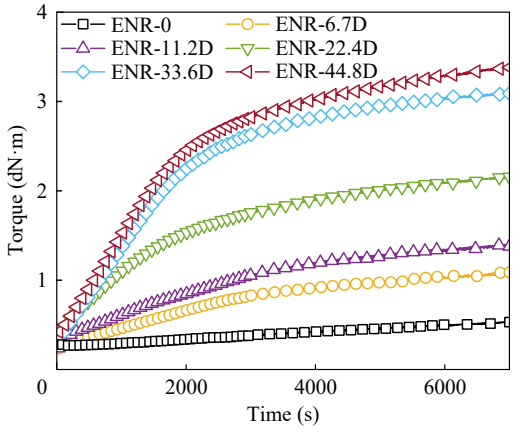



**Fig. 4** Curing curves of ENR-*x*D at 180 ℃.

变化曲线. 未添加DKP的ENR-0样品在180 ℃下扭矩基本保持不变. 加入DKP时，其羧基与ENR中环氧基团发生反应，扭矩逐步提升，且最高转矩($M_H$)随DKP用量的增加而增大. 扭矩平衡后，ENR-44.8D的扭矩值最高. 各样品的具体扭矩参数见表2. 其中，$M_L$和$M_H$分别为最小扭矩和最高扭矩，$t_{c10}$和$t_{c90}$分别为起始硫化时间和最佳硫化时间.

**Table 2** The torque parameters of ENR-*x*D and ENR-N at 180 ℃.

| Sample | $t_{c10}$ (min) | $t_{c90}$ (min) | $M_L$ (dN·m) | $M_H$ (dN·m) |
|---|---|---|---|---|
| ENR-0 | 22.25 | 111.52 | 0.26 | 0.58 |
| ENR-6.7D | 7.82 | 90.84 | 0.26 | 1.07 |
| ENR-11.2D | 4.92 | 85.31 | 0.30 | 1.38 |
| ENR-22.4D | 2.13 | 60.67 | 0.51 | 2.24 |
| ENR-33.6D | 2.99 | 48.96 | 0.53 | 3.17 |
| ENR-44.8D | 6.40 | 78.07 | 0.53 | 3.47 |
| ENR-N | 4.57 | 55.95 | 0.69 | 3.51 |

图5为ENR-*x*D样品的红外光谱(FTIR)图. 随着DKP含量的增加，ENR-*x*D在1738 cm$^{-1}$处的羰基伸缩振动峰和1675 cm$^{-1}$处的N—H弯曲振动峰均逐渐增强. 反应过程中，体系在1260、1188和3375 cm$^{-1}$处出现归属于新生成酯键和羧基的特征峰，而环氧基团在833 cm$^{-1}$处的特征峰逐步减弱，证明DKP成功接枝到ENR分子链上[42].

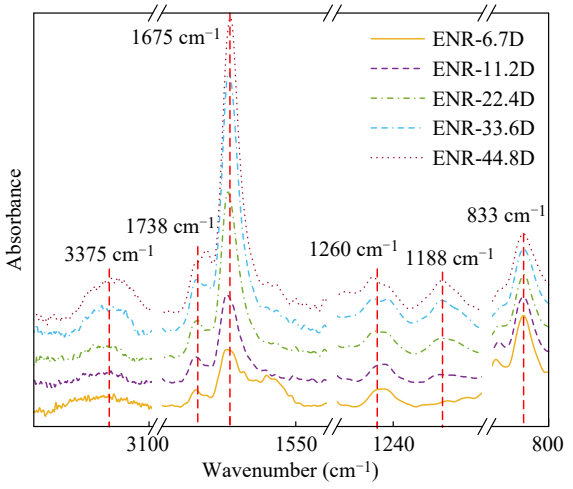



**Fig. 5** FTIR spectra of ENR-*x*D.

## 2.2　交联结构表征

典型样品ENR-22.4D原位红外测试结果图6所示. 随着温度从30 ℃升高至150 ℃，氢键逐渐被破坏，N—H弯曲振动峰从1675 cm$^{-1}$移至1658 cm$^{-1}$，表明橡胶中存在氢键交联结构[42,43]. 通过平衡溶胀实验进一步研究了ENR-0与典型样品ENR-22.4D在酸性条件及高温下的响应行为，结果如图7所示. ENR-0在甲苯中浸泡约半小时后完全溶解(图7(a-ii))，表明其不具备交联结构；而ENR-22.4D在甲苯中浸泡72 h后仅发生溶胀、未溶解(图7(b-ii))，说明该体系种存在

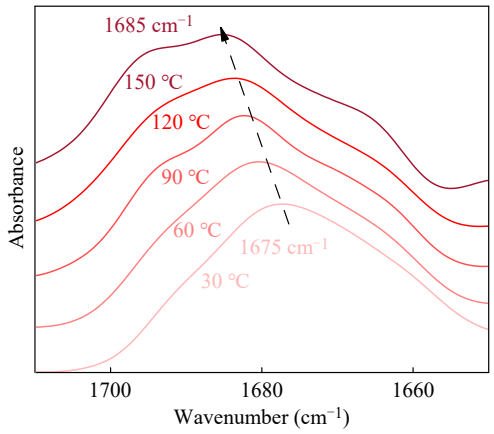



**Fig. 6** FTIR spectra for ENR-22.4D at the range of 1650–1710 $cm^{-1}$ from 30 °C to 150 °C.

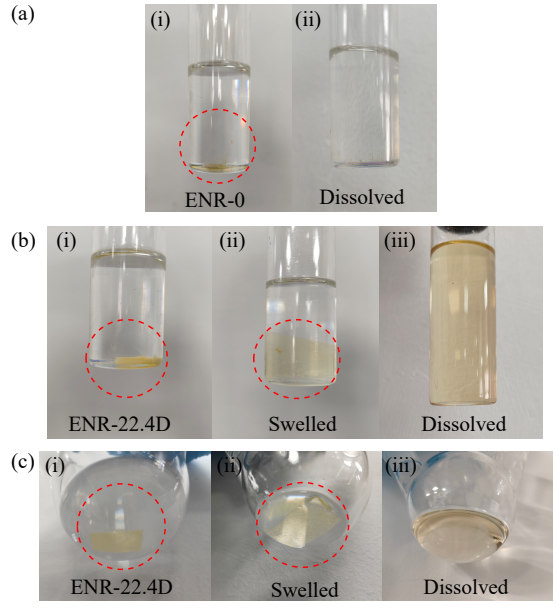



**Fig. 7** (a) ENR-0 is completely dissolved after soaking in toluene for about 0.5 h (ii). (b) ENR-22.4D is swollen after soaking in toluene for 72 h (ii), while completely dissolved after transferring it into toluene/dichloroacetic acid mixture for 2 h (iii). (c) ENR-22.4D is swollen in xylene at room temperature for 72 h (ii) but dissolves in the solvent at 120 °C for 2 h (iii).

交联结构. 随后，将溶胀后的ENR-22.4D转移至甲苯/二氯乙酸(体积比90/10)混合溶剂中继续浸泡2 h，样品完全溶解(图7(b-iii))，证明其交联结构完全来源于氢键[15,34,44]. ENR-22.4D在二甲苯的室温/高温溶胀实验结果如图7(c)所示：室温下样品仅发生溶胀(图7(c-ii))，而将体系升温至120 °C以破坏氢键后，ENR-22.4D完全溶解(图7(c-iii))，进一步验证其交联类型为氢键交联[45].

ENR-*x*D在甲苯中的平衡溶胀结果如图8所示，具体数据见表3. 由于未形成交联网络，ENR-0在半小时内完全溶解. 加入DKP后，橡胶形成了羰基–亚胺氢键交联结构，因此在甲苯中仅发生溶胀而不溶解. 从图8(a)可以看出，ENR-*x*D溶胀橡胶质量与初始质量之比在溶胀初期迅速上升，约1.5 h后达到溶胀平衡. 随DKP添加量增加，ENR-*x*D的溶胀比逐渐下降(图8(b)). 理论交联密度与实际由平衡溶胀法测得的交联密度如图8(c)和表3所示. 若假定DKP与ENR完全反应，ENR-*x*D的理论交联密度应由ENR-6.7D的$0.6\times10^{-4}$ mol/$cm^3$增加

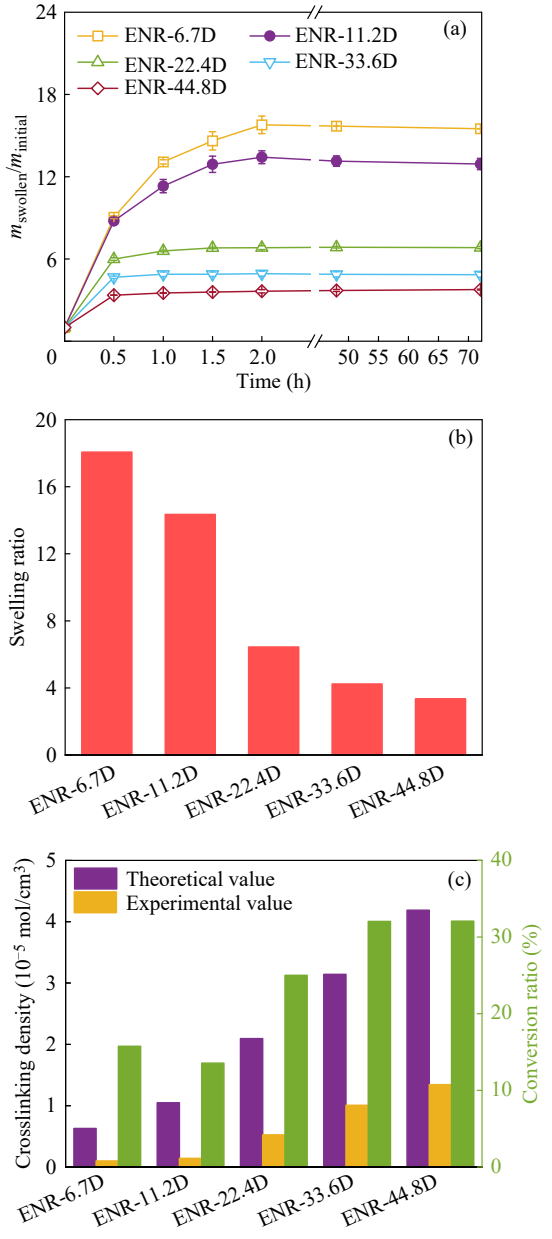



**Fig. 8** (a) The mass ratio of swollen rubber to initial rubber with swelling time; (b) Swelling ratio of ENR-*x*D; (c) The crosslinking densities $V_e$ (in theoretical and experimental values) and the conversion ratio of ENR-*x*D.

**Table 3**　Crosslinking density structure parameters of ENR-xD.

| Sample | Crosslinking density ($\times10^{-4}$ mol·cm$^{-3}$) | | Conversion ratio (%) | Swelling ratio | Sol fraction |
|---|---|---|---|---|---|
| | Theoreticalvalue | Experimentalvalue | | | |
| ENR-6.7D | 0.63 | 0.10 | 15.76 | 18.06 | 0.17 |
| ENR-11.2D | 1.05 | 0.14 | 13.55 | 14.35 | 0.13 |
| ENR-22.4D | 2.09 | 0.52 | 25.00 | 6.44 | 0.08 |
| ENR-33.6D | 3.14 | 1.01 | 32.03 | 4.24 | 0.06 |
| ENR-44.8D | 4.19 | 1.34 | 32.07 | 3.35 | 0.13 |

至 ENR-44.8D 的 $4.19\times10^{-4}$ mol/cm$^3$. 实验结果表明，随着 DKP 用量增加，氢键交联点数量逐渐增多，但实测交联密度均低于理论值.

### 2.3　ENR-*x*D 物理机械性能

图 9(a)为 ENR-*x*D 的应力-应变曲线. 结果显示，未添加 DKP 的 ENR-0 杨氏模量(0.38 MPa)和拉伸强度(0.29 MPa)均较低. 引入氢键交联后，样品的拉伸强度、断裂韧性及杨氏模量均显著提高(图 9(b))和表 4). 在 ENR-*x*D 体系中，橡胶的弹性源于分子链缠结与氢键交联的共同作用. 在拉伸过程中，氢键通过断裂与重构耗散能量，从而显著提高了材料的断裂伸长率和抗拉强度(图 9(b)). 随着氢键和刚性基团含量的增加，橡胶的伸长率和拉伸强度逐渐上升(表 4). 当 DKP 添加量为 33.6 phr 时，ENR-33.6D 的拉伸强度达到 10.38 MPa，断裂伸长率为 1274%，断裂能为 46.26 MJ/m$^3$，较空白样品分别提高了 34.8、0.4 和 24.7 倍(图 9(b)和表 4). 与已报道的氢键交联弹性体相比，ENR-33.6D 表现出更高的拉伸强度和断裂韧性(图 9(c))[46~54]. 然而，当 DKP 添加量超过 33.6 phr 时，橡胶的断裂伸长率和拉伸强度略有下降，这可能是因为交联密度和苯环含量的增加显著限制了橡胶分子链的运动能力，从而导致断裂伸长率降低. 以上结果表明，DKP 可有效交联 ENR. 对比图 9(a)、图 9(b)和表 4 中 ENR-22.4D 与 ENR-N，可以看出，含刚性基团的 ENR-22.4D 明显具有更高的杨氏模量，其拉伸强度也略高于 ENR-N，证明了刚性基团在提升杨氏模量和拉伸强度方面的贡献. 然而，刚性基团的引入会一定程度限制橡胶高分子长链的运动，导致 ENR-22.4D 断裂伸长率远低于 ENR-N. 因此，通过调控刚性基团和氢键含量，可有效调节橡胶的杨氏模量、拉伸强度和断裂伸长率.

图 10(a)为 ENR-*x*D 第一次与第二次拉伸-回滞曲线，图 10(b)为第二循环与第一循环的滞后比($W_2/W_1$). 其中，$W_1$ 表示第一次加载—卸载循环的

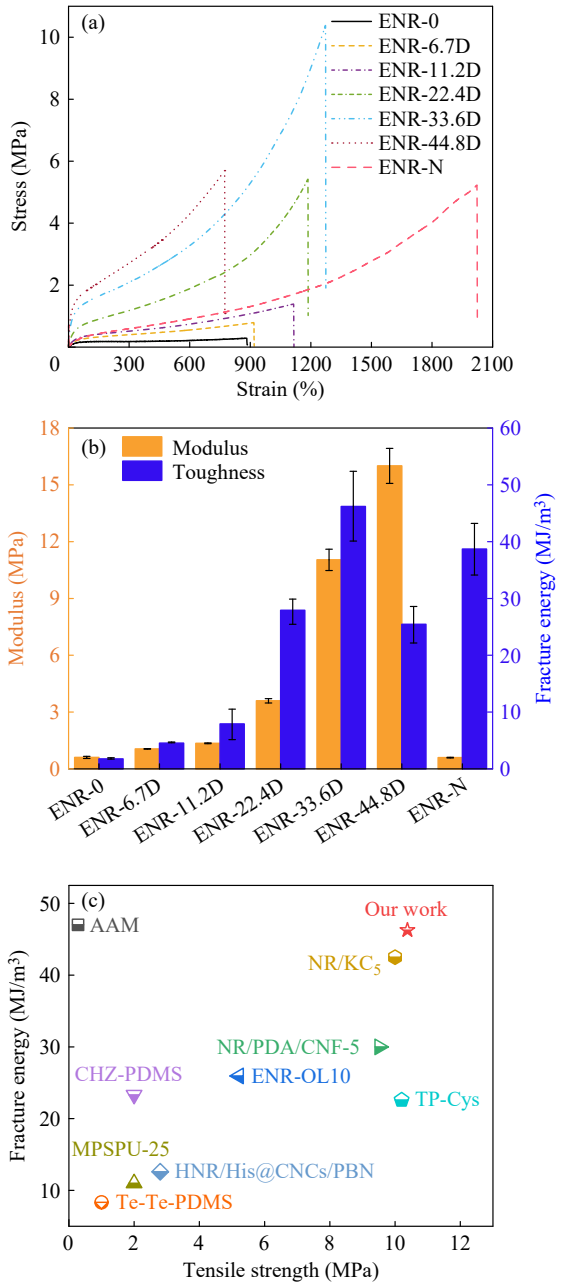



**Fig. 9**　(a) Stress-strain curves of ENR-*x*D and ENR-N; (b) Young's modulus and Fracture energy of ENR-*x*D and ENR-N; (c) Comparison of the fracture energy and tensile strength of ENR-*x*D with other reported hydrogen-bonded cross-linked elastomers.

**Table 4** Mechanical property parameters of ENR-*x*D and ENR-N.

| Sample | Elongation (%) | Tensile strength (MPa) | Young's Modulus (MPa) | Fracture energy (MJ/m$^3$) |
|---|---|---|---|---|
| ENR-0 | 886.12±23.21 | 0.29±0.02 | 0.38±0.02 | 1.80±0.50 |
| ENR-6.7D | 919.00±17.31 | 0.79±0.03 | 1.06±0.02 | 4.56±0.11 |
| ENR-11.2D | 1116.00±100.08 | 1.39±0.19 | 1.35±0.02 | 7.75±2.66 |
| ENR-22.4D | 1186.00±53.78 | 5.34±0.42 | 3.60±0.12 | 27.85±2.33 |
| ENR-33.6D | 1274.00±56.95 | 10.38±0.68 | 11.04±0.56 | 46.26±6.33 |
| ENR-44.8D | 774.00±53.63 | 5.70±0.52 | 16.00±0.93 | 25.48±3.28 |
| ENR-N | 2024.61±139.04 | 5.23±0.36 | 0.59±0.02 | 38.90±4.45 |

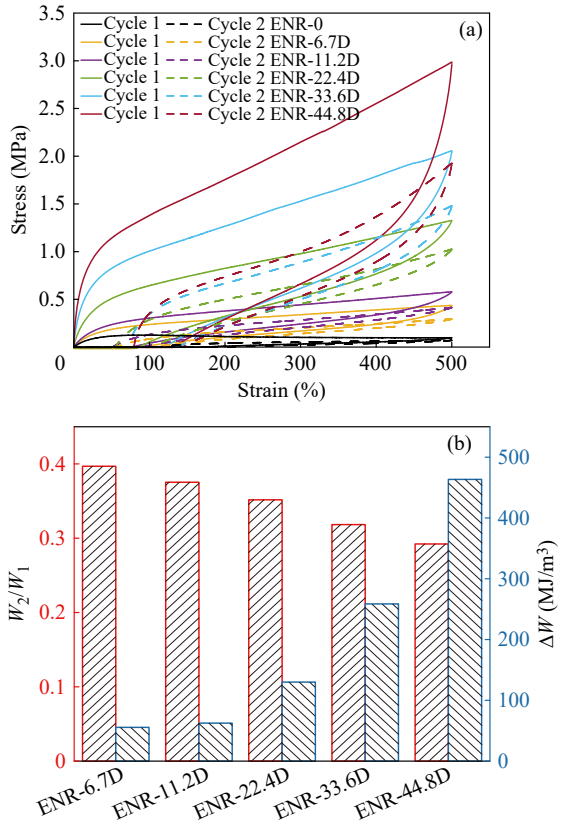



**Fig. 10** (a) The tensile loading-unloading curves of ENR-*x*D in the first (full line) and second (dashed line) cycle; (b) $W_2/W_1$ and $\Delta W$ for ENR-*x*D.

能量耗散值，即第一次循环曲线的面积；$W_2$表示无等待时间(0 s)下第二次加载—卸载循环的能量耗散值. $W_2/W_1$可反映氢键相关的能量损耗程度，该值越低表明能量耗散越显著[15]. 从图10(b)可见，随着氢键含量增加，$W_2/W_1$呈下降趋势，表明滞后现象增强. 滞后差值$\Delta W = W_1 - W_2$也呈现相同趋势(图10(b)).

### 2.4 氢键动态行为及ENR-*x*D自修复性能

ENR-0与典型样品ENR-22.4D在室温不同等待时间下、应变为500%的拉伸—回滞循环测试结果如图11(a)和11(b)所示. 可以看出，随着

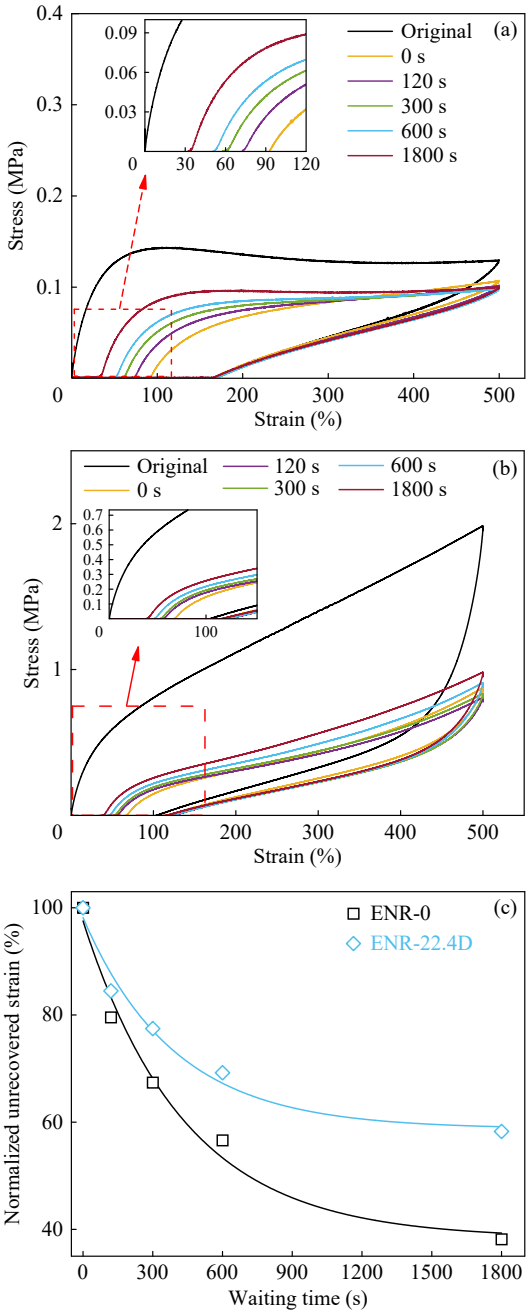



**Fig. 11** Tensile loading-unloading curves of (a) ENR-0 and (b) ENR-22.4D; (c) Normalized residual strain versus waiting time for ENR-0 and ENR-22.4D.

等待时间延长，样品的残余应变逐渐减小，但恢复过程非常缓慢. 即使经过 1800 s 的等待，ENR-0 和 ENR-22.4D 均未完全恢复至初始状态. 由于 ENR-0 中缺乏氢键交联，在相同等待时间下其残余应变显著高于 ENR-22.4D (图 11(c)).

图 12(a)为 ENR-*x*D 在 25 ℃下的蠕变行为，测试应力为 0.02 MPa. 所有样品均表现出弹性响应，起始应变随氢键含量的增加而降低：ENR-0 的起始应变为 8%，而当 DKP 添加量达到 44.8 phr 时，起始应变仅为 2%，这表明随着氢键交联密度提高，材料的抗蠕变性能增强. 随时间延长，部分氢键在持续应力作用下发生破坏，导致分子链滑移，应变逐渐增加. 图 12(b)为 ENR-22.4D 在不同温度(25、80 和 120 ℃)下的蠕变行为. 随着温度升高，氢键破坏加剧，分子链运动能力增强，应变显著增大. 此外，ENR-*x*D 在 25 ℃、50% 应变条件下的应力松弛行为如图 12(c)所示. 氢键含量越高，应力松弛速率越慢，说明氢键交联有效抑制了分子链的松弛运动.

受苯环和哌嗪环对橡胶链段的强烈限制作用，ENR-*x*D 在室温下无法实现自修复，需在高温加热条件下恢复其修复能力. 图 13(a)为 ENR-*x*D 在 80 ℃下自修复 8 h 后的应力-应变曲线，所有样品均在一定程度上恢复了物理机械性能. 当 DKP 添加量较低时，氢键交联点不足，难以重构形成有效的交联网络，导致自修复后机械性能较差；而当 DKP 添加量较高时，刚性基团将限制链段运动，阻碍氢键重构，同样降低修复后的性能. 以 ENR-33.6D 为典型样，进一步研究了修复温度和时间对自修复行为的影响. 如图 13(b)所示，其在 120 ℃的修复效果优于 80 ℃，这是因为较高温度促进了链段运动和氢键重构. 从图 13(c)可以看出，随着保温时间延长(8、12、16 h，120 ℃)，材料发生热氧老化，主链结构受损，导致机械性能逐渐降低.

### 2.5　ENR-*x*D 的抗裂纹性能

为研究氢键对橡胶抗裂纹性能的影响，对 ENR-*x*D 的断裂基本功进行了测定(图 14). 通过对不同韧带长度($l$)的双边缺口拉伸(DENT)试样进行单轴拉伸测试，获取力-位移曲线并计算总断裂功 $W_f$，再根据公式 7 计算得到比断裂功 $w_f$. $w_f$

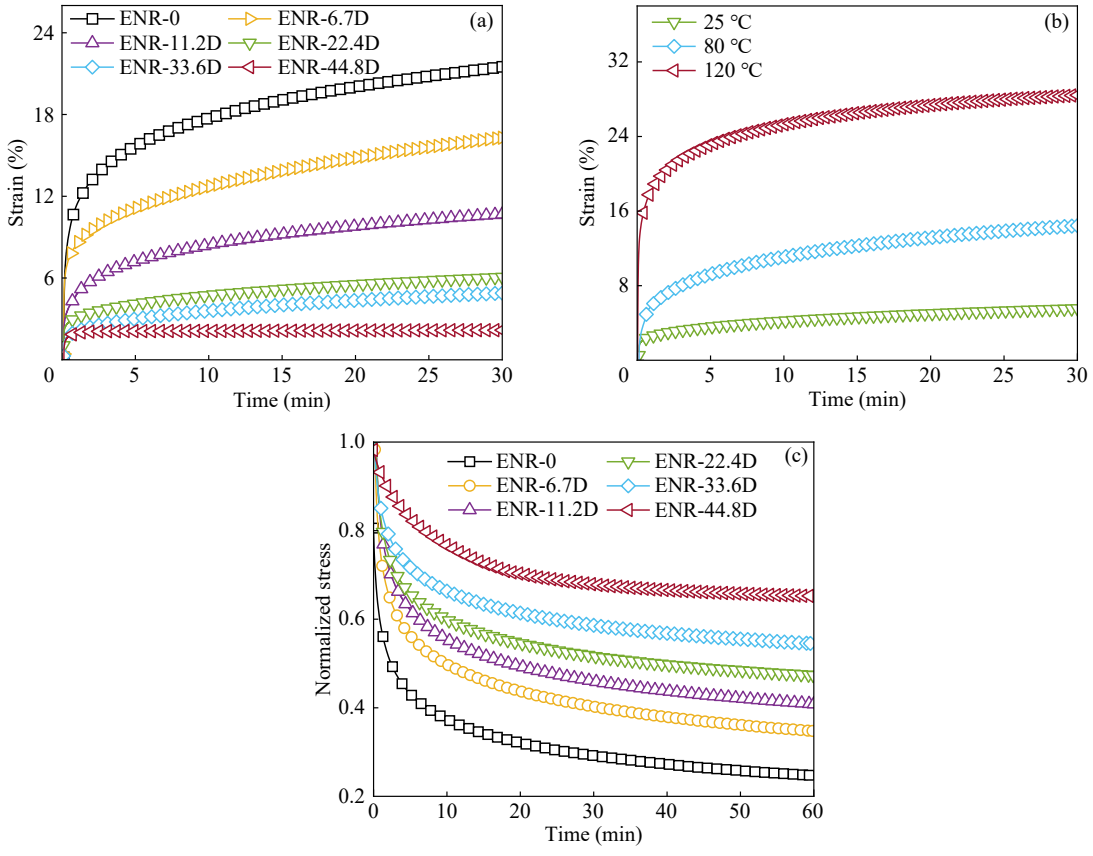



**Fig. 12**　(a) Creep behaviors of ENR-*x*D at an applied stress of 0.02 MPa at 25 ℃; (b) Creep behaviors of ENR-22.4D at 25, 80 and 120 ℃; (c) Stress relaxation of the samples under 50% strain at 25 ℃.

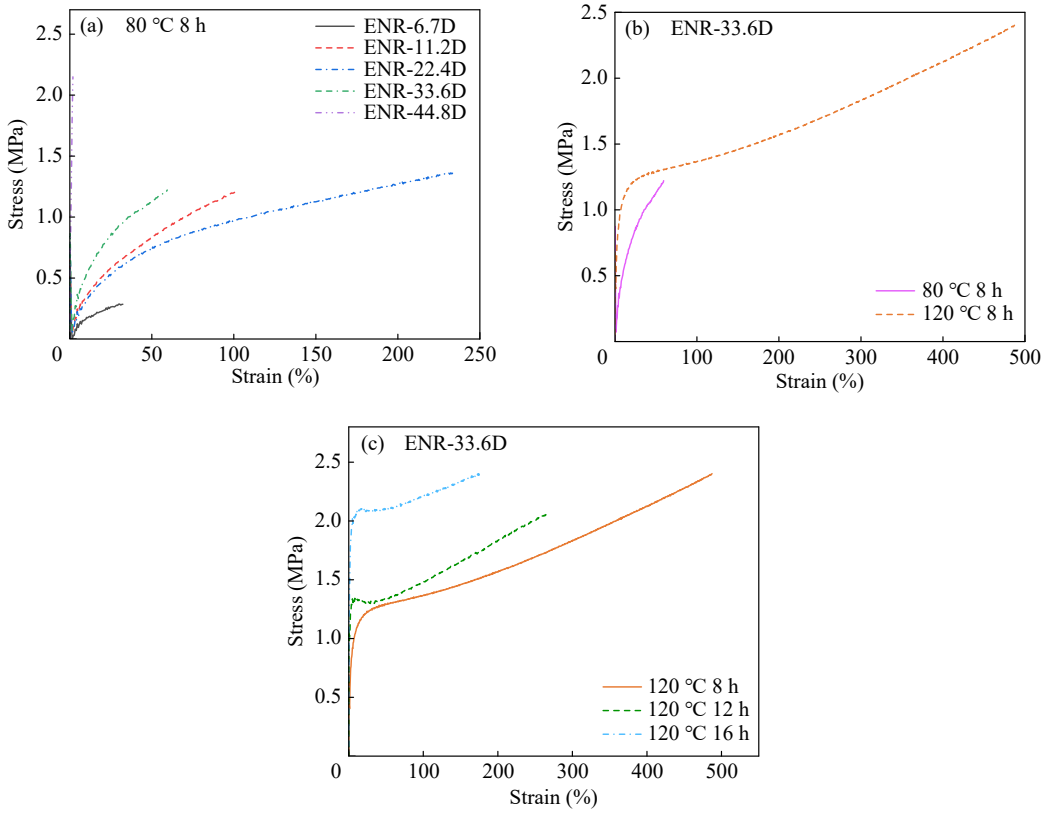



**Fig. 13** (a) The mechanical properties of ENR-*x*D after self-healing for 8 h at 80 °C; (b) Mechanical properties of ENR-33.6D for self-healing for 8 h at different temperatures (80 and 120 °C); (c) Mechanical properties of ENR-33.6D after self-healing for different durations (8, 12 and 16 h) at 120 °C.

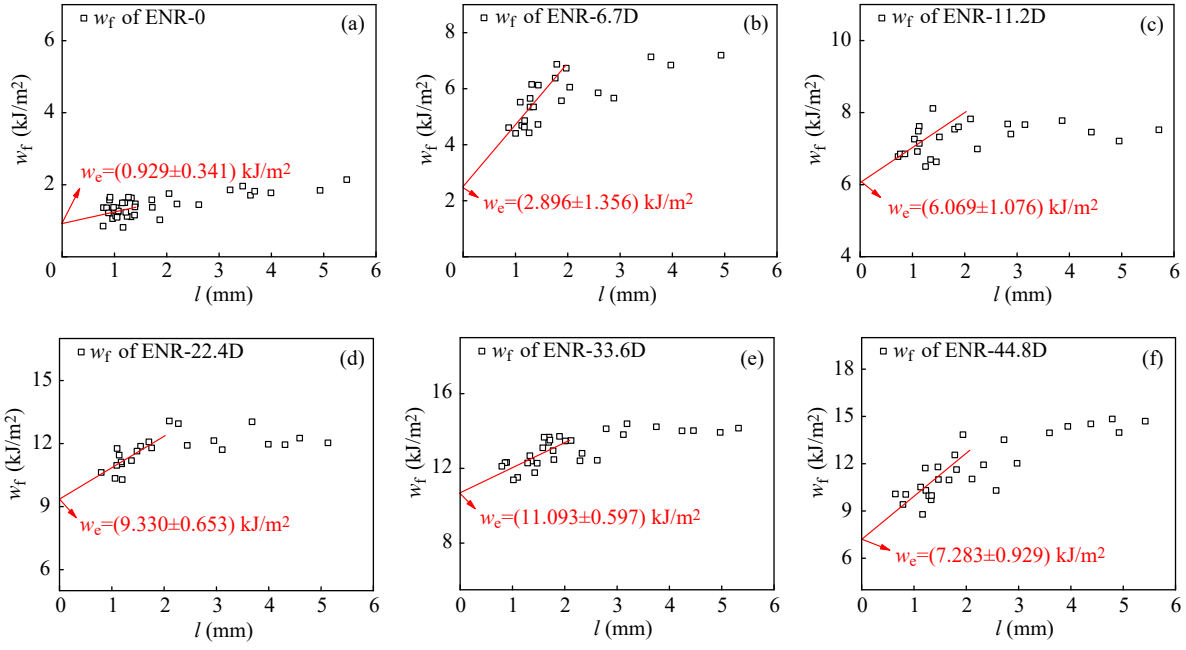



**Fig. 14** Specific work of fracture $w_f$ with respect to ligament length $l$: (a) ENR-0, (b) ENR-6.7D, (c) ENR-11.2D, (d) ENR-22.4D, (e) ENR-33.6D, (f) ENR-44.8D. Different regimes can be identified: a linear regime where $l$ is smaller than 1.2 mm and an almost plateau regime where $l$ is larger than 1.2 mm. The extrapolation of the linear regime gives the essential work of $w_e$.

随韧带长度$l$的变化关系图如图14所示，所有样品均表现出相似的变化趋势. 参考文献指出，在较小韧带长度区间($l$≤1.2 mm，即$l$≤2$t$，$t$为试样厚度)，破坏行为主要由断裂过程区(FPZ)主导(图2(d-iii))，此时比断裂功$w_f$与$l$呈线性关系(图14中红色线段). 将该线性区域外推至韧带长度为零处(图14红色箭头)，即可得到基本断裂功$w_e$，其物理意义为单一分子链承受载荷时所做的功. 在该状态下，分子链被高度拉伸，几乎无非弹性耗散，弹性能得以完全释放，因此$w_e$可用于预测聚合物材料的疲劳阈值[40,55].

ENR-$x$D的基本断裂功$w_e$如图15所示. 当DKP添加量低于33.6 phr时，$w_e$随氢键交联点含量增加而显著提高，ENR-33.6D的$w_e$可达ENR-0的11倍以上，说明含刚性基团的氢键结构有助于提升橡胶体系的疲劳阈值. 然而，当DKP添加量超过33.6 phr时，$w_e$出现下降，这可能是由于过多的刚性基团限制了链段运动，从而抑制了氢键的有效形成与作用.

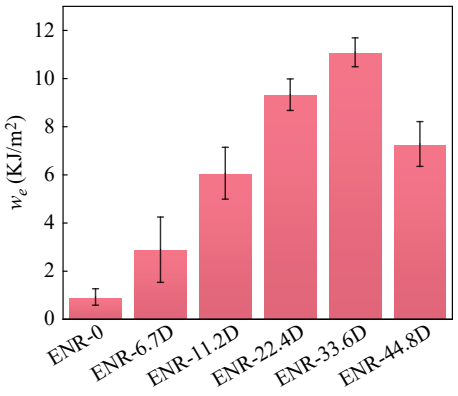



**Fig. 15** The essential work of fracture $w_e$ of ENR-$x$D.

## 3　结论

通过将小分子5-苄基-3,6-二氧代-2-哌嗪乙酸(DKP)与环氧化天然橡胶(ENR)反应，在ENR中成功构建了含刚性基团的多重氢键交联结构，利用氢键与刚性基团的协同作用，制备出兼具优异拉伸强度和高断裂伸长率的自修复橡胶弹性体. 实验结果表明，当DKP添加量为33.6 phr时，所得弹性体的断裂伸长率超过1200%，拉伸强度达到10.38 MPa. 在120 ℃下修复8 h后，其拉伸强度可恢复至2.4 MPa，断裂伸长率为487 %. 抗裂纹扩展性能研究表明，该条件下材料的基本断裂功($w_e$)较空白样品提高了11倍以上. 本研究为开发具有优异综合力学性能的自修复弹性体提供了新思路，同时对高抗裂纹扩展材料的设计具有借鉴意义.

## REFERENCES

1　Wei, P. D.; Zhang, Z.; Cheng, S. R.; Meng, Y.; Tong, M. J.; Emu, L. Q.; Yan, W.; Zhang, Y. L.; Wang, Y. J.; Zhao, J. Y.; Xu, C. Y.; Zhai, F.; Lu, J. Q.; Wang, L.; Jiang, H. Q. Biodegradable origami enables closed-loop sustainable robotic systems. *Sci. Adv.*, **2025**, 11(6), eads0217.

2　Kong, N.; Ren, T.; Yang, H.; Judicpa, M. A. N.; Usman, K. A. S.; Zhao, X.; Shao, Y. Q.; Razal, J. M.; Tao, J. L.; Zhang, J. Z. High-performance flexible gas sensor using natural rubber/MXene composite for selective and stable VOC detection. *Adv. Mater. Interfaces*, **2025**, 12, 2400565.

3　Yang, Y. P.; Kong, L. L.; Huang, B.; Lin, B. F.; Fu, L. H.; Xu, C. H. A high-sensitive rubber-based sensor with integrated strain and humidity responses enabled by bionic gradient structure. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(34), 2400789.

4　Li, X. X.; Wang, B. Q.; Peng, X. D.; Li, Y. T.; Li, X. L.; Chen, Y.; Jin, J. Effect of nitrile butadiene rubber hardness on the sealing characteristics of hydraulic O-ring rod seals. *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, **2024**, 25(1), 63−78.

5　Zhang, Y.; Chen, Z. Q.; Wu, D. X.; Yan, H.; He, Q.; Wang, L. Analysis on sealing performance for a new type of rubber olecranon-shaped sealing ring in pipe jacking joint. *Adv. Civ. Eng.*, **2022**, 2022, 2811809.

6　Lu, J. J.; He, Z. H.; Lin, Z. H.; Deng, X. W.; Huang, B.; Lin, B. F.; Fu, L. H.; Xu, C. H. Flexible, wearable triboelectric rubber with tunable surface charge density enabled by regulation of surface functional group density and permittivity. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 498, 155315.

7　Tan, D.; Guan, X. Y.; Chung, K. Y.; Tang, Y.; Yang, Y. J.; Wang, Q.; Chen, T. D.; Xu, B. G. Smart-adhesive, breathable and waterproof fibrous electronic skins. *Adv. Sci.*, **2024**, 11(36), 2405828.

8　Shim, H.; Jang, S.; Thukral, A.; Jeong, S.; Jo, H.; Kan, B.; Patel, S.; Wei, G. D.; Lan, W.; Kim, H. J.; Yu, C. J. Artificial neuromorphic cognitive skins based on distributed biaxially stretchable elastomeric synaptic transistors. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2022**, 119(23), e2204852119.

9 Song, L. X.; Liu, D.; Zhang, H.; Wang, Y.; Zhao, B.; Kang, W. B.; Zhu, Y. T.; Song, Y. Z. Revisiting the interface dynamics of MXene/rubber elastomers: Multiscale mechanistic insights into collaborative bonding for robust self-healing sensors. *Nano Lett.*, **2025**, 25(7), 2618−2627.

10 Wei, Z. D.; Wang, Y. F.; Li, Y. H.; Gong, S. D.; Jiang, X. L.; Liu, Y. H.; Zhang, D. Y.; Cho, Y.; Zhang, A. D.; Gao, L.; Cheng, Y. T.; Lu, H.; Li, H. X.; Liu, Y. H.; Yao, Y.; Zhang, C. Y.; Liu, Q. H.; Cheng, P.; Facchetti, A.; Bo, Z. S.; Marks, T. J. High-efficiency, ultra-flexible organic solar cells enabled by chloroprene rubber as both a non-volatile solid additive and plasticizer. *Joule*, **2025**, 9(7), 101996.

11 Mahmood, S.; Khan, A.; Kant, C.; Chu, C. W.; Katiyar, M.; Lin, H. C. Transparent, stretchable, and self-healable gas barrier films with 2D nanoplatelets for flexible electronic device packaging applications. *Adv. Mater. Interfaces*, **2023**, 10(5), 2202093.

12 Tang, L. X.; Wang, H. Y.; Ren, J. F.; Jiang, X. Y. Highly robust soft-rigid connections *via* mechanical interlocking for assembling ultra-stretchable displays. *NPJ Flex. Electron.*, **2024**, 8, 50.

13 Zhuo, Y. Z.; Xia, Z. J.; Qi, Y.; Sumigawa, T.; Wu, J. Y.; Šesták, P.; Lu, Y. N.; Håkonsen, V.; Li, T.; Wang, F.; Chen, W.; Xiao, S. B.; Long, R.; Kitamura, T.; Li, L. B.; He, J. Y.; Zhang, Z. L. Simultaneously toughening and stiffening elastomers with octuple hydrogen bonding. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(23), 2008523.

14 Wang, D.; Zhang, H.; Cheng, B. C.; Qian, Z. C.; Liu, W. X.; Zhao, N.; Xu, J. Dynamic cross-links to facilitate recyclable polybutadiene elastomer with excellent toughness and stretchability. *J. Polym. Sci.*, *Part A: Polym. Chem.*, **2016**, 54(10), 1357−1366.

15 Liu, J.; Liu, J.; Wang, S.; Huang, J.; Wu, S. W.; Tang, Z. H.; Guo, B. C.; Zhang, L. Q. An advanced elastomer with an unprecedented combination of excellent mechanical properties and high self-healing capability. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(48), 25660−25671.

16 Zhang, W. C.; Wang, M. H.; Zhou, J. H.; Sheng, Y. M.; Xu, M.; Jiang, X. L.; Ma, Y. H.; Lu, X. Preparation of room-temperature self-healing elastomers with high strength based on multiple dynamic bonds. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 156, 110614.

17 Jiang, X. L.; Xu, M.; Wang, M. H.; Ma, Y. H.; Zhang, W. C.; Zhang, Y. N.; Rong, H. X.; Lu, X. Preparation and molecular dynamics study of polyurethane damping elastomer containing dynamic disulfide bond and multiple hydrogen bond. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 162, 110893.

18 Xun, X. C.; Zhao, X.; Li, Q.; Zhao, B.; Ouyang, T.; Zhang, Z.; Kang, Z.; Liao, Q. L.; Zhang, Y. Tough and degradable self-healing elastomer from synergistic soft-hard segments design for biomechano-robust artificial skin. *ACS Nano*, **2021**, 15(12), 20656−20665.

19 Lu, Q. C.; Duan, L.; Liu, Y.; Zhang, C. R.; Zhang, Z. B.; Luo, Z. Y.; Li, C. H.; Luo, Y. L. Dragonfly wing-inspired reticular hierarchical structure enables strong and tough supramolecular elastomers. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(36), 2506282.

20 Zhang, Y.; Fukao, K.; Matsuda, T.; Nakajima, T.; Tsunoda, K.; Kurokawa, T.; Gong, J. P. Unique crack propagation of double network hydrogels under high stretch. *Extreme Mech. Lett.*, **2022**, 51, 101588.

21 Kothari, K.; Hu, Y. H.; Gupta, S.; Elbanna, A. Mechanical response of two-dimensional polymer networks: role of topology, rate dependence, and damage accumulation. *J. Appl. Mech.*, **2018**, 85(3), 031008.

22 Wang, X. H.; Zhan, S. N.; Lu, Z. Y.; Li, J.; Yang, X.; Qiao, Y. N.; Men, Y. F.; Sun, J. Q. Healable, recyclable, and mechanically tough polyurethane elastomers with exceptional damage tolerance. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(50), 2005759.

23 Yin, X. S.; Huang, Z. Y.; Zhao, X.; Li, B. T.; Wu, J. X.; Kuang, Y. L.; Sun, Y. J.; Lin, X. F.; Lin, W. J.; Ji, L.; Yi, G. B. Mismatched hydrogen bond donor-acceptor stoichiometry strategy enables high-strength, crack-resistant, and recyclable thermosetting polyurethane elastomer. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, e14438.

24 Wang, Z. B.; Yang, F. H.; Liu, X. X.; Han, X.; Li, X. X.; Huyan, C. X.; Liu, D.; Chen, F. Hydrogen bonds-pinned entanglement blunting the interfacial crack of hydrogel-elastomer hybrids. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(14), 2313177.

25 Tian, Y. S.; Wei, Y.; Wang, M.; Wang, J. D.; Li, X. F.; Qin, X.; Zhang, L. Q. Ultra-stretchable, tough, and self-healing polyurethane with tunable microphase separation for flexible wearable electronics. *Nano Energy*, **2025**, 139, 110908.

26 Wang, R. Y.; Xu, T.; Yang, Y. X.; Zhang, M. Y.; Xie, R. L.; Cheng, Y. L.; Zhang, Y. F. Tough polyurethane hydrogels with a multiple hydrogen-bond interlocked bicontinuous phase structure prepared by *in situ* water-induced microphase separation. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(6), 2412083.

27 Han, X. K.; Lu, T. Y.; Huang, Y. Y.; Liu, G. T.; Guo, S. Y. Supramolecular-reinforced hard-phase ionogels with exceptional mechanical robustness and damage tolerance. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(41), e10713.

28 Shi, Y. K.; Wu, B. H.; Sun, S. T.; Wu, P. Y. Aqueous spinning of robust, self-healable, and crack-resistant hydrogel microfibers enabled by hydrogen bond nanoconfinement. *Nat. Commun.*, **2023**, 14, 1370.

29 Kong, L. M.; Zhang, J. Q.; Huang, S. Q.; Zhang, R. C.; Li, J. M.; Xie, Z. T.; Wu, J. R. Designing highly entangled, homogeneous, and low-defect networks for high-performance rubbers. *Macromolecules*, **2025**, 58(6), 3109−3118.

30 Huang, S. Q.; Zhang, J. Q.; Kong, L. M.; Xie, Z. T.; Wu, J. R. A chemical modification-free strategy for fabricating tough and tear-resistant natural rubber/polysaccharide material. *Polymer*, **2025**, 316, 127880.

31 Steck, J.; Kim, J.; Kutsovsky, Y.; Suo, Z. G. Multiscale stress deconcentration amplifies fatigue resistance of rubber. *Nature*, **2023**, 624(7991), 303−308.

32 Nian, G. D.; Chen, Z. Q.; Bao, X. Y.; Tan, M. W. M.; Kutsovsky, Y.; Suo, Z. G. Natural rubber with high resistance to crack growth. *Nat. Sustain.*, **2025**, 8(6), 692−701.

33 Wang, L.; Liu, Y. J.; Qiao, Y. H.; Wang, Y. L.; Cui, Z. W.; Zhu, S. Y.; Dong, F. W.; Fang, S. K.; Du, A. H. Molecularly engineered dual-crosslinked elastomer vitrimers with superior strength, improved creep resistance, and retained malleability. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(28), 4144−4153.

34 Coleman, M. M.; Lee, K. H.; Skrovanek, D. J.; Painter, P. C. Hydrogen bonding in polymers. 4. infrared temperature studies of a simple polyurethane. *Macromolecules*, **1986**, 19(8), 2149−2157.

35 Flory, P. J.; Rehner, J.Jr. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. swelling. *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11(11), 521−526.

36 Guo, B. C.; Chen, F.; Lei, Y. D.; Chen, W. W. Significantly improved performance of rubber/silica composites by addition of sorbic acid. *Polym. J.*, **2010**, 42(4), 319−326.

37 Flory, P. J. Statistical mechanics of swelling of network structures. *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18(1), 108−111.

38 Liu, J.; Guo, X. Q.; Zhai, R. Y.; Sun, P.; Ding, J. Y.; Wei, Z. Y.; Lei, W. W.; Shi, D. A. A highly stretchable disulfide-crosslinked epoxidized natural rubber by one-step method. *Polymer*, **2024**, 315, 127842.

39 Meyers, M. A.; McKittrick, J.; Chen, P. Y. Structural biological materials: critical mechanics-materials connections. *Science*, **2013**, 339(6121), 773−779.

40 Yin, T. H.; Wu, T. H.; Liu, J. J.; Qu, S. X.; Yang, W. Essential work of fracture of soft elastomers. *J. Mech. Phys. Solids*, **2021**, 156, 104616.

41 Ching, E. C. Y.; Poon, W. K. Y.; Li, R. K. Y.; Mai, Y. W. Effect of strain rate on the fracture toughness of some ductile polymers using the essential work of fracture (EWF) approach. *Polym. Eng. Sci.*, **2000**, 40(12), 2558−2568.

42 Liu, Y. J.; Tang, Z. H.; Wu, S. W.; Guo, B. C. Integrating sacrificial bonds into dynamic covalent networks toward mechanically robust and malleable elastomers. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(2), 193−199.

43 Billa, S.; Vislavath, P.; Bahadur, J.; Rath, S. K.; Ratna, D.; Manoj, N. R.; Chakraborty, B. C. Imparting reprocessability, quadruple shape memory, self-healing, and vibration damping characteristics to a thermosetting poly(urethane-urea). *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(4), 3079−3095.

44 Guo, B. C.; Chen, F.; Chen, W. W.; Lei, Y. D.; Jia, D. M. Reinforcement of nitrile rubber by in situ formed zinc disorbate. *Express Polym. Lett.*, **2010**, 4(9), 529−538.

45 Zhang, H.; Cai, C.; Liu, W. X.; Li, D. D.; Zhang, J. W.; Zhao, N.; Xu, J. Recyclable polydimethylsiloxane network crosslinked by dynamic transesterification reaction. *Sci. Rep.*, **2017**, 7, 11833.

46 Gao, J. H.; Wan, B. Q.; Zheng, M. S.; Luo, L. B.; Zhang, H. K.; Zhao, Q. L.; Chen, G.; Zha, J. W. High-toughness, extensile and self-healing PDMS elastomers constructed by decuple hydrogen bonding. *Mater. Horiz.*, **2024**, 11(5), 1305−1314.

47 Tang, Z. Q.; Yuan, Y.; Zhang, C.; Yang, Z. H.; Wang, X. L. Fabrication of biomass-based flexible sensors by hydrogen-bond-enhanced epoxidized natural rubber. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(11), 9297−9306.

48 Wu, M. L.; Li, S. L.; Li, Y. D.; Zhang, M. Q.; Zeng, J. B. Mussel-inspired, fully biobased, mechanically robust, and room temperature healable supramolecular elastomer composites for sustainable strain sensors. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 500, 157146.

49 Zhao, J.; Chen, R.; Cheng, D. M.; Yang, X. Y.; Zhang, H.; Zheng, J. P.; Hu, R. F. Extremely ultrahigh stretchable starch-based hydrogels with continuous hydrogen bonding. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(8), 2415530.

50 Huang, S. Q.; Zhang, J. Q.; Kong, L. M.; Li, W. H.; Xie, Z. T.; Wu, J. R. Fully biosourced, vulcanization-free, and thermal-responsive natural rubber material. *Macromolecules*, **2024**, 57(4), 1642−1652.

51 Leone, G.; Palucci, B.; Zanchin, G.; Vignali, A.; Ricci, G.; Bertini, F. Dynamically cross-linked polyolefins *via* hydrogen bonds: tough yet soft thermoplastic elastomers with high elastic recovery. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(5), 3770−3778.

52 Dai, M. F.; Han, X.; Zhang, H.; Yan, J.; Han, R. P.; Que, L. K.; Guo, Y. F.; Zhou, Z. W. Visible light-initiated rapid self-healing of PDMS elastomers engineered through dual dynamic bonding networks for smart sensors. *Mater. Horiz.*, **2025**, 12(16), 6143−6154.

53 Li, C. J.; Ma, S. C.; Han, X.; Sun, Y.; Li, C. L.; Zheng, K.; Xin, Y. M.; Li, R. G. Malleable, self-healing, and highly thermally conductive interface material enabled by interfacial networks for thermal management. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, 17(30), 43655−43668.

54 Sun, F. Y.; Zhang, J. Y.; Liu, T.; Yao, H.; Wang, L.; Meng, H. Y.; Gao, Y. L.; Cao, Y. F.; Yao, B. W.; Xu, J. H.; Fu, J. J. A versatile microporous design toward toughened yet softened self-healing materials. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(50), 2410650.

55 Saleemi, A. S.; Nairn, J. A. The plane-strain essential work of fracture as a measure of the fracture toughness of ductile polymers. *Polym. Eng. Sci.*, **1990**, 30(4), 211−218.

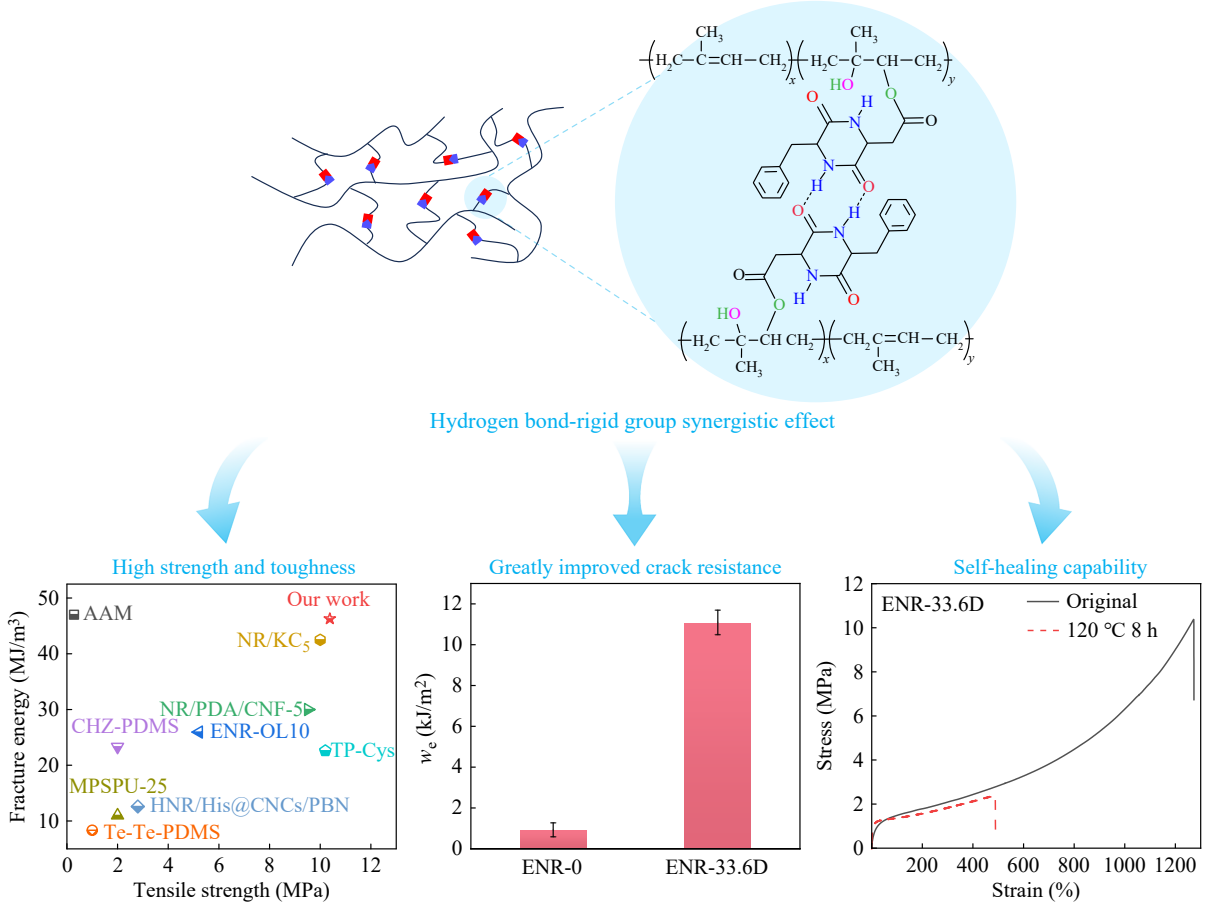
Research Article

# High-strength, Tough, and Self-healing Epoxidized Natural Rubber Enabled by Synergistic Rigid Segments and Multiple Hydrogen Bonds

Jie Liu, Peng Sun, Xiao-qian Guo, Wei-wei Lei, He-sheng Wu, Xiang Huang, De-an Shi*

(*School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Key Laboratory of Green Preparation and Application of Functional Materials, Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Polymer Materials, Wuhan 430062*)

**Abstract** Hydrogen bonds are widely utilized in self-healing rubber elastomers due to their dynamic nature. However, single hydrogen-bond crosslinked self-healing rubbers reported to date generally exhibit low tensile strength (<3 MPa) due to the low binding energy of hydrogen bonds. While the hydrogen/covalent dual-network




* Corresponding author: De-an Shi, E-mail: deanshi2012@hubu.edu.cn

improves tensile strength to some extent, the introduction of covalent bonds sacrifices self-healing capability and reprocessability. In this work, we constructed multiple hydrogen-bond crosslinks containing rigid segments within epoxidized natural rubber (ENR) and systematically investigated the relationship between rigid hydrogen-bond crosslinker content and mechanical properties, self-healing behavior, and crack resistance of ENR. The results demonstrate that the resulting rubber achieves an elongation exceeding 1200%, a tensile strength of up to 10.38 MPa, and a fracture energy of 46.26 MJ/m$^3$, while retaining self-healing performance. Moreover, these hydrogen-bond crosslinks substantially enhance the crack resistance of ENR. This design strategy based on the synergistic rigid segments and multiple hydrogen bonds not only provides insights for developing strong and tough self-healing elastomers but also offers insights for designing crack-resistant materials.

**Keywords** Epoxidized natural rubber, Hydrogen bond, Rigid group, High strength and toughness, Self-healing